Japanese Patent Application Laid-Open No. 66726/1974
(JP-49-66726A)

Claims

15

25

A synthetic resin composition which is stabilized by containing a compound represented by the following general formula as a stabilizer:

- in the formula, each symbol means the following:
  - [A: an unsaturated monocarboxylic acid residue; a monocarboxylic acid residue having phenyl, substituted phenyl, hydroxy, acyl, acyloxy, mercapto, amino, substituted amino, or amide group as a substituent; or a monocarboxylic acid residue having an ether bond or a thioether bond;
- 20 R': a monocarboxylic acid residue or a dicarboxylic acid monoester residue;

wherein each group described above may have a substituent; and when there are a plurality of groups represented by the same symbol in one molecule, these groups may be independently the same or different].



(2,000PI)

特 許

昭和47年10月30日

得紹宁長官

**\*\*** \*\*\*

1. 発明の名称

安発化された容成種脂新版物

2. 発 明 者

均玉県福和市丘嶋、1 4 9 6 番地 アデカ・アーガス化学株式会社内

関 口

*y* 

3. 特許出順人

3. 代 理 人

東京都中央区日本継続由町1の3中井ビル (6389)弁理士 古 谷 撃

# 19 日本国特許庁

# 公開特許公報

①特開昭 49-66726

43公開日 昭49.(1974)6 28

②特願昭 47-108603

②出願日 昭47.(1972)10.30

審查請求 未請求

(全9頁)

庁内整理番号

62日本分類

6660 48 6574 48 6342 48 6911 45

26()A23 /. 32 26()C12/. 1/ 26()C318.1/ 25()D61

# 47 108603 春葉 ③

明 細 書

上発明の名称

安定化された合成樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

安定剤として次の一般式で表わされる化合物を含有することにより安定化された合成樹脂組成物。

O || |A - C - NHNHR

上式において各符号は下記の意味を示す。

(A) 不飽和モノカルボン酸残基、あるいはフェニル、置換フェニル、ヒドロキシ、アシル、アシルオキシ、メルカプト、アミノ、置換アミノ又はアミド基で置換されたモノカルボン酸残基あるいはエーテル結合又はチオエーテル結合を有するモノカルボン酸残基、

R:水素原子、アルキル基、アリール基、シ

 $\rho$  ロアルキル蔘、 $-C-NH_2$  あるいは-CR'、R: モノカルボン酸残蔘あるいはジカルボン

酸モノエステル残養、

なお前述の各基は置換基を有してもよく、 また同一分子中に同じ記号がある場合はそれ いて それ同じであつても異なって√もよい。〕

3. 発明の詳細な説明

本発明は合成樹脂の安定化剤に関し、特に塩化ビニル重合体および共重合体、ABS樹脂等の高温分解を抑える新規な安定化剤に関する。

スチャツ

従来の安定化剤に随伴するかいる欠点を解決 するために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結 果、安定化剤として分子内に酸素原子、窒素原 子および/または硫黄原子を有するカルボン酸 ヒドラジド誘導体を所望する合成樹脂に添加す るならばすぐれた安定性を有する合成樹脂が得 られることを初めて明らかにした。

本発明に用いられる好ましいカルボン酸ヒド ラシド誘導体は次の一般式を有するものである。

[式中 A は不飽和モノガルボン酸、あるいは  $R_1 - CH + R_2 -$  ,  $R_1 - CH - R_2 -$  ,  $R_1 - CH - R_2 -$ OR3

で示されるモノカルボン酸強基、あるいは R5-O-R2- 又はR5-S-R2- で示されるエ ーテル結合あるいはチオエーテル結合を有す

その他のエステル可塑剤、ポリエステル系可塑 剤、燐酸エステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、 塩素系可塑、その他の可塑剤が用途に応じて適 官使用できる。

フタル酸系可塑剤としては、たとえばジメチ ルフタレート、ジエチルフタレート、ジプロビ ルフタレート、ジプチルフタレート、ジイソブ チルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジヘ キシルフタレート、ジメチルイソプチルカルビ ニルフタレート、ジオクチルフタレート、ジー 2 - エチルヘキシルフタレート、ジーイソオク チルフタレート、ジノニルフタレート、ジイソ ノニルフタレート、ジデシルフタレート、ジア リルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジ トリデシルフタレート、ジラウリルフタレート、 ジカプリルフタレート、 ジシクロヘキシルフタ レート、ジフェニルフタレート、ジベンジルフ タレート、ジ(混合&アルコール)フタレート、 ジメチルグリコールフタレート、ジプトキシエ

るモノカルボン酸残塞である。Rは水素原子、 アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、

-CNH2 あるいは-CRであり、Rはモノカル ボン酸残基あるいはジカルボン酸モノエステ ル残基である。 R」は水素原子、アルキル基、 アリール基あるいはシクロアルキル基であり、 R2は水素原子、アルキレン基、アリーレン 基、あるいはシクロアルキレン基である。 Ra およびRuはそれぞれ水裏原子あるいけアル キル基、アリール基; シクロアルキル基ある

いは-CR'である。R5 はアルキル基、アリー ル基あるいはシクロアルキル基である。Qは 水酸茶あるいはアルキル基である。〕

前記一般式で表わされる化合物は、合成樹脂 100重量部に対して0.001~10重量部、好 ましくは 0.01~5 重量部を目的に応じて使用 するととができる。

本発明には、フタール酸エステル系可塑剤、

プチルベンジルフタレート、オクチルカブリル フタレート、プチルオクチルフタレート、プチ ルイソデシルフタレート、オクチルデシルフタ レート、プチルココナツトアルキルフタレート、 イソオクチルデシルフタレート、プチルシクロ ヘキシルフタレート、ブチルフタリルプチルグ リコレート、エチルフタリルエチルグリコレー ト、メチルフタリルエチルグリコレート、プチ ルイソヘキシルフタレート。 ジ(メチルシクロ ヘキシル)フタレート等があげられる。

その他のエステル可塑剤としては例えばジー п - ヘキシルアジベート、ジオクチルアジペー ト、ジー2-エチルヘキシルアジベート、ジイ ソデシルアジベート、ジカプリルアジベート、 ジプチルセパケート、ジオクチルセパケート、 ジー2-エチルヘキシルセパケート、ジオクチ ルアゼレート、ジー2 - エチルヘキシルアゼレ ート、プチルオレエート、ジオクチルフィレー ト、ジプチルフマレート、メチルアセチルリシ チルフタレート、プチルラウリルフタレート、 , ノレート、トリエチレングリコールージー2機酸エステルとしては、例えばトリオクチル ホスフェート、ジフェニルモノオキソキセニル ホスフェート、トリー(α - クロルエチル)ホ スフェート、トリー(α - プロモエチル)ホス フェート、トリー(α - ジクロロプロピル)ホ スフェート、トリー(α - ジプロモブロピル) ホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ プチルホスフェート、トリ( 2 - エチルヘキシ

-- 17 ---

メトキシエポキシステアレート、フエニルエポ キシステアレート、第3 - プチルエポキシステ アレート、オクチルエポキシサクシネート、エ ポキン化テトラヒドロフタレート、エポキシ化 ンクロヘキサンジカルボン酸エステル、エポキ シ化ヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、モノ( エポキンステアリル)ジアセチルグリセライド がある。

塩素系可観剤としては、塩素化パラフイン、 塩素化ステアリン酸メチル、塩素化ジフエニル、 塩素化ベンジルラウレート、塩素化ジフエニル ベンがある。

本発明において用いる合成樹脂に酸化防止剤を添加することは、合成樹脂の酸化劣化防止性を増大させ得るので、使用目的に応じて適宜使用できる。これら酸化防止剤には、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、含硫黄化合物などが含まれる。

本発明において用いる合成樹脂に紫外線吸収

ル)ホスフェート、トリプトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリージメチルフェニルホスフェート、0,0,0-トリプチルホスホロチオエート、0,0-0-トリプチルホスホロチオエート、0,0-0-トリイソオクチルホスホロチオエート、トリス(0-クロロエチル)ホスフェート、ジフェニルオクチルホスフェート、ジフェニルカテルホスフェート、トリ(1-プチルフェニル)ホスフェートがある。

エポキシ系可塑剤としては、たとえばプチルエポキシステアレート、オクチルエポキシベンソエート、プチルエポキシベンソエート、プチルエポキシオレエート、2 - エチルヘキシルエポキシ化トール油脂肪酸エステル、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化・2 ウローカ、ベンシルエポキシステアレート、シクロヘキシルエポキシステアレート、

--8---

削を添加することにより、光安定性を向上させ 得るので、使用目的に応じて適宜これを選択し て使用することも可能である。これらには、ベ ンプフエノン系、ベンントリアゾール系、各種の シレート系、置換アクリロニトリル系、各種の 金属塩または金属キレート、特にニッケルまた はクロムの塩またはキレート類、トリアジン系 などが包含される。

その他、必要に応じて、たとえば金属石鹼、 エボキン安定剤、有機キレータ、顔料、充填剤、 発泡剤、帯電防止剤、防燥剤、プレートアウト 防止剤、表面処理剤、腐剤、 難燃剤、光安定剤、 螢光剤、防微剤、殺菌剤、金属不活性化剤、光 労化剤、非金属安定化剤、エボキシ樹脂、硼酸 エステル、チオ尿素誘導体、加工助剤、離型剤 などを包含させることもできる。

一般に金属石鹼類を合成樹脂の安定剤として 使用できるが、この場合には、有機錫系安定剤、 鉛石鹼類のごとく単独で用いることの多いもの もあるが、カドミウム、バリウム亜鉛、カルシ ウム、マグネシウム、ストロンチウムなどの金属石鹼類は、これらの2種またはそれ以上を併用することが多い。たとえば CdーBa, CdーBaーZn, BaーZn, CaーZn, CaーMg, CaーMgーZn, CdーBaー有機錫, CdーBaーPb, CaーSrなど使用目的に応じて多くの組合せが採用される。本発明になる合成樹脂組成物には、一般に用いられる多くの金属石鹼群の中から目的に応じた金属石鹼の組合せを採ることも単独の金属石廠を採ることも可能である。

-11-

ト共重合体などをあげることができる。

本発明において、前記一般式で表わされる化合物の好ましい例を次の第1表に平均示性式として示す。

第 1 表

No. 1

No. 2

No. 3

No. 1

ー無水マレイン酸三元共電合体、塩化ビニルースチレンーアクリロニトリル共重合体、塩化ビニルーイソフレン共重合体、塩化ビニルー塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニルー塩化ビニルーアクリル酸ビニステル共重合体、塩化ビニルータククリル酸エステル共重合体、塩化ビニルーアクリロニト

リル共重合体、内部可塑化ポリ塩化ビニルなど の含ハロゲン合成樹脂、エチレン一酢酸ビニル 共重合体、ポリスチレン、アクリル樹脂、スチ レンと他の単量体(例えば無水マレイン酸、ア タジエン、アクリロニトリルなど)との共重合 体、アクリロニトリルーブタジエン・スチレン

タジエンースチレン共重合体ポリアセタール樹脂、ポリビニルアルコールまたは、これらの樹

共重合体、アクリル酸エステループタジエンー

スチレン共重合体、メタクリル酸エステループ

服、ポリヒニルアルコールまたは、これらの樹 脂類のブレンド品、ブロツク共重合体、グラフ

-- 12 --

No. 5

No. 8

$$0$$
 $\|$ 
 $H_3C - (CH_2)_5CH(CH_2)_{10}CNHNH_2$ 
 $0CC_{17}H_{35}$ 

16 7

$$CH = CHCNHNH_2$$

No. 8

$$CH_2 = CHCNHNH_2$$

Ma 9

$$\begin{array}{ccc} \mathbf{O} & \mathbf{O} \\ \parallel & \parallel \\ \mathbf{CH}_2 = \mathbf{CHCH}_2\,\mathbf{CH}_2\,\mathbf{CH}_2\,\mathbf{CNHNHC}\,\mathbf{CH}_2\,\mathbf{CH}_2\,\mathbf{CH} = \mathbf{CH}_2 \end{array}$$

Na 10

$$CH_3CH = C(C_2H_5)CNHNH_2$$

16, 1, 1

Ma 12

No. 13

No. 1 4

*M*6. 1 5

*№* 16

-- 15--

ルと88.3 9 (1.50 モル)の85 男抱水ヒドラジンとを5009の無水エタノール沸点下で3時間反応させた後、減圧下にエタノールおよび過剰の抱水ヒドラジンを溜去する。次いで1509の無水エタノールを加え、室温で口過後、減圧でエタノールを溜去し、炭黄色粘稠液体74.09(98.7%収率)を得た。

#### 合成例2 %3の合成

170.39(0.5 モル)の12-ヒドロキシステアリン酸プチルと147.09(2.5 モル)の85 \* 抱水ヒドラジンとを8009の無水エタノール沸点下で約10時間反応させた後、エタノール、プタノールおよび過剰抱水ヒドラジンを減圧下に宿去し、乳白色の固体を得た。融点145~160℃

#### 合成例3 版6の合成

62.9 & (0.21 モル)の12-ヒドロキシステアリン酸と60.6 & (0.20 モル)のステアリン酸クロライドとを発生する塩化水素を除去しながら120℃で約2時間反応させた後、

16 17

$$\begin{array}{ccc} \mathbf{O} & \mathbf{O} & \mathbf{O} \\ \parallel & \parallel \\ \mathbf{H}_{15} \, \mathbf{C}_{7} \mathbf{C} \mathbf{N} \mathbf{H} \mathbf{C} \mathbf{H}_{2} \, \mathbf{C} \mathbf{H}_{2} \mathbf{C} \mathbf{N} \mathbf{H} \mathbf{N} \mathbf{H}_{2} \end{array}$$

16.18

No. 1. 9

No. 20

次に第1表に示した化合物の製法を示す。以下の製法は単なる一例であつて、かかる方法以外によつても製造が可能である。

したがつて、本発明はこれらの製法によつて 何等制限をうけるものではない。

合成例1 161の合成

82.19(0.50モル)のフェニル酢酸エチ

-16-

15.69(0.1モル)のアリル酢酸プチルと 17.69(0.3モル)の85 多抱水ヒドラジンとを2009の無水エタノールに容解し、エタノール選流下で3時間反応させた後、減圧下で エタノール、ブタノールおよび抱水ヒドラジンを溜去し、次いでアリール酢酸クロライド15.3 タ( 0・13 モル)を徐々に加えて反応させた後、 大過剰の水、エタノールで洗浄し、融点 2 1 0 で以上の白色粉末を得た。

# 

16.0g(0.1モル)のβ-オキシ酪酸プチルエステルを50gの無水エタノールに溶解し、これに10.8g(0.1モル)のフェニルヒドラジンを加え塩基性触媒を加え約5時間反応させた後これに100gのトルエンおよび50mlの温水を加え未反応物および触媒を水層に分離する。トルエン層をとり出した後、減圧下に脱トルエンを行い、黄色の液体が目的物として得られた。

# 合成例7 加13の合成

11.79(0.1モル)のβ-アラニン・エチルエステルを508の無水エタノールに容解し、 これに7.59(0.1モル)のセミカルバジドを 加え、エタノール環流下に2時間反応させると

#### -- 19 --

の85 8 抱水ヒドラジンを加え約3時間反応させた。減圧下にエタノ・ル、メタノールおよび過剰の抱水ヒトラジンを溜入し無点72~79 じの自色粉末を得た。

### 実施例1

本発明による樹脂組成物をすくれた安定化効果をみるために、次の配合に従いカレンター加工及び無プレス加工によつて試料を作成した。その試料の175℃における無安定性、透明性および初期着色を側定し、その結果を次の第2表に示す。

#### <配 合>

ボリ塩化ビニル樹脂 100重最部 ジオクチルフクレート 50 # 試 料 (第 1 表 ) 1.5 # ステアリン酸 0.5 # エタノールに不符の目的物が一部北渡してくる。 との内容物を冷却して十分に沈澱を折出させて からロ別して、融点200で以上の白色粉末を 得た。

#### 合成例8 飛17の合成 三

20.29のラウリルメルカプタンに 8.69のアクリル酸メチルをトリトン - B 触媒下にエタノール中で反応させた後 1 7.69 ( 0.3 モル )

-20-

#### 第 2 表

1	試	米斗		· 安置		透	明	性	初月	月着	色色
	な	L		1 5 2	→.	cg.	や良	好	绗		る
コ	ルビ	チレンク ス ( β - トネート	7	4 5 %	<del>)</del>	ptr	j	產	普		通
No.	1 ( )	第1表	)	7 0		良		47	良		好
	3			7 5		良		好	良		好
	5 ;			7 0			. "			N	
	6			9 5,			#			μ	
	9			9 S			N			H	
	10			8 0			"			ø	
	14.			7 5			#			Ħ	
	1, 6			9 n.		*				<b>#</b>	
	18			8 0			#		:	Ħ	
,	2 0			75			."		٠	N.	4*
	,				:•				-		
					',			.:.	Mr. P		
	: +			1	. ' '		1			12"	
	, ··		5 3	٠, .					- 1		

-21 -

# 実施例2

次に本発明による樹脂組成物とBa-Cd 石け実施
んとの効果をみるため次の配合によりが1と同じまかり
様の操作をくり返して試験を行つた。その結果
を次の第3表に示す。

# <配合>

ボリ塩化ビニル樹脂. 100重量部 ジオクチルフタレート 50 " Cd - ステアレート 1.0 " Ba - ステアレート 1.0 " 試 料(第1表) 0.3 "	\	MC.	台ノ				
Cd - ステプレート 1.0 " Ba - ステプレート 1.0 "		ボリ	塩化ビニル樹脂、 1	O	0	重量	部
Ba - ステアレート 1.0 's		ジオ	クチルフタレート	5	0	,,	
		Cd -	- ステアレート	1.	O	#	
武 料(第1表) 0.3 "		Ва -	- ステアレート	1.	0	. ч	
		試	料(第1表)	0.	3	#	

第 3 表

試 料	熱 安 定 性 (175 °C)	透明性	初期着色
なし	45分	普 通	普 通
DSTDP	6 0	やや良好	やや良好
M2(第1表)	110	良 好	良 好
4	120	n	"
8	110	ø	ff.
1 1	1 8 0	n	п
12	115	#	N
1 7	105	n	N
1 9	110	"	#

#### 実施例3

次に本発明による樹脂組成物とCa - Zn 石けんとの効果をみるために次の配合により例1と同じ操作をくり返して試験を行つた。その結果を次の第4表に示す。

# <配合>

ポリ塩化ビニル樹脂

1 0 0 重量部

— 23 —

ジオクチルフタレート 50 重量部 Ca - ステアレート 0.8 #

Zn - ステアレート 0.8 が 試 料(第1表) 0.3 が

#### 第 4 表

裁 料	熟安定性 (175℃)	透明性	初期着色
なし	30分	普通	普 通
ヘキサメチレンジ アミン四酢酸テト ラプチルエステル	3 0	普 通	やや良好
<b>16</b> 6	115	良 好	良 好
<b>1</b> 6 7	1 2 0	*	. #
Ma 1 3	1 0 5	*	•
. 16 1 7	115	R	<b>#</b>

#### **激烧例 4**

本発明によるポリ塩化ビニル-ABS樹脂プレンド品に対する安定化効果をみるために次の 実施 配合で例1と同じ操作により試料を作成し、試験で 験を行いその結果を次の第5表に示す。

### <配合>

ポリガ	氰化ビニル樹脂	8	0 重	量部
A B S	3 樹脂	2	0	*
ジオク	クチルフタレート	3	0	Ħ
Ba	ノニルフエネート	٥.	7	#
Z n -	オクトエート	0.	7	#
試	料	0.	4	*

-24-

#### **第 5 表**

試 料	熟安定性 (170℃)	透明性	初期着色
なし	50分	普 通	普通
エチレンジアミン 四酢 酸テトラブ チルエステル	6 0	やや良好	やや良好
<b>瓜</b> 3 (第1表)	120	良 好	良 好
Ma. 5	>120	R	<i>*</i> .
<b>K</b> 11	115	*	*
<b>16</b> 1 3	120	,	*
<b>№</b> 15	115	*	#
<b> 1</b> 8	110	,	ø

# 実 施例 5

#### 〈配合〉

ポリ塩化ビニル樹脂。	100重量部
ジオクチルフタレート	5 0 //
Ca ・ ステアレート	0.7 ".
Mg - ステアレート	(). 7 #
Zn - ステアレート	0.8 "
M6 6 ( 第 1 表 )	0.3 #
他の添加剤(第8表)	0.3 "

#### -27-

破黄色、褐色と色調変化を伴う。本実施例においてはこれを10段階にわけて比較した。すなわち1は白色を表わし、10は褐色を表わす。 試験結果は次の第7表に示した。

# <配 合>

非安定化 A B S 樹脂	ì	Э	0	音
2,6-ジー第三プチル-p-クレゾール		ο.	5	
Caーステアレート		1.	o	
試 料(第1表)		0.	4	

#### 第 7 表

AND THE PARTY NAMED AND ADDRESS OF THE PARTY NAMED AND ADDRESS	
裁   料	平板の色調
なし	8
プチレングリコールピス ( β-アミノクロトホート )	6
Ma 2 (第1表)	3
No. 4	3
No. 17	4.
<b>16.</b> 9	4
Ma 1 2	3
√6 1 5	2
No. 2 0	3

#### 第 6 表

他の添加剤	熱 安 定 性 (190℃)	透明性	初期着色
なし	6 0 分	良好	良好
水黍ビスフエノールA	1 0 5	特に良好	特に良好
ベンタエリスリトール	1 1 0	n	#
DLTDP	1 1 5	H	"
ジフエニハチオ尿素	1 1 0	#	u
エポキシ化大豆油	1 1 5	" .	"
オクチルジフエニルトスファイト	1 2 0	"	<b>"</b>

# 実施例6

次に、本発明による樹脂組成物のアクリロニトリループタジエンースチレン共重合体(ABS樹脂)に対する安定化効果をみるために、次の配合により混練ロールにより厚さ2mmの資料を作成し、210℃、50kg/m²、10分後の資料の色を測定した。

なお A B S 樹脂の熱による劣化は、安定化剤の有無にかいわらず白色より顧次遊黄色、黄色、

#### --88---

#### 実施例7

98重量部のトリオキサンと2重量部のエチレンオキサイドとからなるアセタール共重合体 100重量部に2.5部の第1表化合物(瓜5 および M2 4)を添加し、よく混練した後射出成型により厚さ3 mmの薄板を作成した。その板を空気中230で、30分間処理した後、その板の重量損失および着色を測定し、その結果を次の第8表に示した。

#### 第 8 表

安 定 剤	重量損失例	着 色
なし	14.8	茶褐色
ジチオジプロピオン酸 ジラウリルエステル	10.3	黄色
<b>版</b> 1 (第1表)	5 • 3	無色
8	4.9	a vigit di
1 4	3 . 8	微黄色
1 6	4.2	無色
19	3.7	* , * *
	and the second second	4.7

# 特開 昭49-66726 (9)

# 実施例8

本発明による樹脂組成物のエチレン一酢酸ビニル共重合体に対する効果をみるために次の配合により試料を作成し、191℃のギヤーオーヴン中での熱安定性および初期着色性を測定し、その結果を第9表に示した。

# <配合>

 エチレンー酢酸ビェル共重合体
 1 0 0 部

 ジラウリルチオジプロピオネート
 0.2

 2,6-ジー(-プチル-バラクレゾール
 0.1

 試料(第1表)
 0.2

		THE REST CONTRACTOR OF THE PERSON NAMED IN	
試	料	熱安定性	初期着色
な	L	7 5 分	族 黄 色
No.	3 (第1表)	115	無 色
•	6	120	"
į	В	115	*
1 (	0	110	N
1	1	115	#
1 6	õ	120	# .
2 (	)	110	,

第 9 表

-32-

-31-

# 5. 添附書類の目録

 (1) 明
 細
 書
 1 通

 (2) 委
 任
 状
 1 通

 (5) 頗
 書
 副
 本
 1 通

6. 前記以外の発明者

均玉県海和市白幡 1 4 9 8 番地 アデカ・ア - ガス化学株式会社内 \* 中 カー ケ ケ 1 1